Beiträge zur Kenntnis des Bixins

Von
August Panzer
Haumühle

München
1915

Beiträge zur Kenntnis des Bixins

Inauguraldissertation

der philosophischen Fakultät
Sektion II der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

am 12. November 1915

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von
August Panzer
Haumühle

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0021

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Wintersemester 1913/14 bis zum Sommersemester 1915 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Professor Dr. phil. et Ing. A. Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Professor Dr. phil. et Ing. A. Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Einleitung.

Gerade in der neueren Zeit hat sich die wissenschaftliche Chemie besonders damit beschäftigt, Stoffe, die in pflanzlichen oder tierischen Körpern entstehen, näher zu untersuchen und soweit als möglich ihre Konstitution aufzuklären. Von all' diesen Stoffen sind es am meisten die natürlichen Farbstoffe, die uns ja die Pflanzenwelt in so mannigfacher Art liefert und welche das Interesse des Chemikers erwecken.

Bahnbrechend auf dem Gebiete der Pflanzenfarbstoffchemie waren vor allem Adolf von Baeyer durch seine Arbeiten über den Indigo, ebenso Liebermann und Gräbe durch ihre Untersuchungen über Alizarin. Ausser diesen Autoren ist es noch in besonderem Maße der Name Willstätters, der mit der Farbstoffchemie aufs engste verbunden ist und sein wird.

Wenn wir nun die Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete uns näher betrachten, so bemerken wir auf der einen Seite gut charakterisierte Stoffe, während auf der anderen Seite bei den einzelnen Farbstoffen noch heute eine erschöpfende Aufklärung fehlt. So herrscht jetzt über Alizarin und Indigo kein Zweifel mehr; in klarer und scharfer Weise ist uns sowohl ihre Konstitution aufgeklärt, wie sogar ihre Synthese außerhalb des Pflanzenkörpers gezeigt worden. Ueber Chlorophyll dagegen sind die Arbeiten noch zu keinem endgültigen Abschlusse gelangt; es sind noch genug

Fragen aufzuklären, die zur vollständigen Erkenntnis dieses so wichtigen Farbstoffes notwendig sind.

Der Grund hiefür liegt wohl in der Natur dieser Farbstoffe. Während wir es bei Alizarin und Indigo wahrscheinlich mit Stoffen zu tun haben, die, wenn einmal in der Pflanze gebildet, im wesentlichen darin unverändert bestehen bleiben, also gewissermaßen als Endprodukt eines großen physiologischen Prozesses anzusehen sind, müssen wir im Chlorophyll[1]) in Anbetracht seiner hohen Bedeutung, die er während des ganzen Lebensprozesses innerhalb der Pflanze einnimmt, einen Stoff sehen, der nicht einheitlich gebildet ist und stets während des Lebensprozesses der Pflanze Aenderungen unterworfen ist.

Aehnlich verhalten sich noch andere Farbstoffe, die entweder dem Chlorophyll verwandt sind oder zum mindesten in ihrer Entstehung ihm gleichen.

Da ist es besonders u. a. in neuerer Zeit auch das Bixin, der Farbstoff des Orlean, mit dem sich die wissenschaftliche Chemie wieder eingehend beschäftigt. Wir haben es hier mit einem Farbstoff zu tun, der hauptsächlich in der Nahrungsmittelchemie dadurch große Bedeutung erlangt hat, daß er zum Färben von Nahrungsmitteln z. B. von Butter, Käsen und Fetten ausgedehnte Verwendung findet. Trotz großen Aufblühens der künstlichen Farbstoffindustrie, der billigen und schönen Teerfarbstoffe, geht man nämlich in der Nahrungsmittelchemie immer mehr wieder zu den natürlichen Farbstoffen zurück und zwar vor allem deswegen, weil dieselben im Gegensatz zu den künstlichen sich schwer nachweisen lassen, besonders dann, wenn es sich um solche handelt, die den in den Nahrungsmitteln von Natur aus vorkommenden ähnlich sind oder gar mit diesen übereinstimmen. Es ist daher

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 47. 2831.

nicht zu verwundern, wenn jetzt wieder Bixin bezw. Orlean, teilweise sogar zu unlauteren Zwecken bei der Herstellung verwendet, mehr und mehr beobachtet wird.

Obwohl verschiedene Arbeiten neuerdings über diesen interessanten Stoff vorliegen, so hat man doch bis heute noch nicht völlige Sicherheit über seine prozentuale Zusammensetzung erlangt, ja, seine Konstitution ist fast noch ganz im Unklaren. Es ist daher nicht bloß von theoretischer, sondern auch von praktischer Bedeutung für den Nahrungsmittelchemiker, nach Möglichkeit beizutragen, die Kenntnis dieses Farbstoffes zu vergrößern und zu erweitern. Das ist auch der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Sie zerfällt in folgende Hauptteile:

1. Einleitung,
2. Theoretischer Teil,
3. Praktischer Teil,
4. Zusammenfassung und Schluß.

Theoretischer Teil.

Die chemischen Arbeiten über Orlean konzentrieren sich in der Hauptsache auf die Erforschung seines färbenden Prinzipes.

Einer der ersten Forscher auf diesem Gebiete war Chevreuil[1]). Er fand im Orlean zwei Pigmente, eine gelbe in Wasser lösliche und eine rote darin schwer lösliche Substanz, und er war der Ansicht, daß letztere den Farbstoff enthielt. Diese Annahme wird hauptsächlich durch Kerndt[2]) bestätigt, dem es gelang, daraus einen amorphen Farbstoff herzustellen. Er behandelte, wie eben auch seine Vorgänger die ganze Masse mit Wasser. Dabei gewann er den darin löslichen Teil, den er Orelin nannte; den in Wasser unlöslichen Teil kochte er mit Alkohol aus, extrahierte den Rückstand der alkoholischen Lösung mit Aether und reinigte den dadurch gewonnenen rohen Farbstoff mit Alkohol, indem er durch starkes Abkühlen der alkoholischen Lösung die Verunreinigungen entfernte. Seine Analysenresultate des Farbstoffes ergaben 75,5% C und 11,5% H, was einer Formel: $C_{24} H_{32} O_3$ entspricht.

Der erste Schritt war dadurch getan und der wirkliche Farbstoff isoliert, wenn auch zunächst nur in sehr unreiner Form. In der Folgezeit beschäftigten

[1]) Lecons de chimie appliquée de la teinture.

[2]) Jahresbericht 1849 S. 457 (Auszug einer Dissertation de fructibus asparagi et bixae orellanae).

sich denn auch weitere Arbeiten wie die von Piccard[1]), Bolley und Mylius[2]), Stein[3]), hauptsächlich damit, einen reinen Stoff zu erhalten; aber erst Etti[4]) gelang es, ihn in kristallinischer Form zu gewinnen und zwar in mikroskopisch länglich viereckigen Blättchen. Auf Grund seiner Analysenresultate (74,64% C und 7,66% H) gab er dem Stoff die Formel: $C_{28}H_{32}O_5$. An dieser Formel hielten auch die späteren Forscher fest, die alle bezüglich der Darstellung nur bessere Methoden der Gewinnung zu bringen suchten. So bediente sich Zwick[5]) zum Extrahieren des Chloroforms, womit er in diesem Punkte die Richtlinie für die spätere Forschung gab.

So benützte auch van Hasselt[6]) Chloroform zum Extrahieren; aber vorher wusch dieser die ganze Orleanmasse mit Aceton aus und erhielt dadurch etwas abweichende Resultate in der prozentuellen Zusammensetzung, er bekam nämlich Resultate, die für eine Formel $C_{29}H_{34}O_5$ sprachen. Riffarth[7]) dagegen, der fast zur gleichen Zeit sich mit diesem Stoff beschäftigte und im wesentlichen auch der van Hasselt-'schen Darstellungsweise seine Arbeiten zugrunde legte, jedoch ohne vor der Extraktion ein Auswaschen der ganzen Orleanmasse mit Aceton vorzunehmen, bekam wieder die alten Resultate, die

[1]) Piccard: Dingl. Polyt. Journ. 162, 139; Schweiz. Polyt. Zeitschrift 1861 S. 94.

[2]) Bolley und Mylius: Journ. f. prakt. Chemie 93. 359

[3]) Stein: 1867. Journ. f. prakt. Chemie 102. 175

[4]) Etti: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 7. 446; 11, 864

[5]) Zwick: Archiv d. Pharm. 238. 58

[6]) van Hasselt: chem. Weekblad 6. 480; Dissertation Delft 30. Mai 1910. Rec. trav. chim. Pays. Bas 30. 1—47 33, 192—197.

[7]) Riffarth: Archiv der Pharm. 249. 43. Diss. München 1911

mehr für die Formel: $C_{28}H_{34}O_5$ sprachen. Nun hat sich noch in jüngster Zeit Herzig und Faltis[1]) sehr eingehend mit der Frage beschäftigt, welche prozentuelle Zusammensetzung und hiermit welche empirische Formel dem Bixin zukäme. Sie benutzten Essigäther als Kristallisationsmittel und gelangten dabei zu Resultaten, die einer Formel: $C_{26}H_{30}O_4$ entsprachen.

Diese letzteren Forschungen haben nun eine weitere Frage aufgeworfen, die zu beantworten ich in Folgendem versucht habe. Inwieweit hat die Behandlung mit Aceton einen Einfluß auf die prozentuelle Zusammensetzung und hiermit auf die Formulierung von Bixin und bewirkt nicht auch das Kristallisationsmittel eine Änderung in derselben?

Ich habe zu diesem Zwecke Bixin sowohl nach der van Hasselt'schen wie auch nach der Methode Riffarths hergestellt und habe die erhaltenen Produkte aus den verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Die Resultate, die ich bei diesen Untersuchungen erhielt und die sich ausführlich im praktischen Teile befinden, lassen sich in folgenden Sätzen ausdrücken:

1) Die nach den Angaben der einzelnen Forscher Riffarth, van Hasselt, hergestellten Bixine ergaben bei der Analyse jedesmal Werte, die mit den von diesen Forschern angegebenen übereinstimmen. Es war somit festgestellt, daß ein Analysenfehler bei keinem der Autoren vorliegt.

2) Die Frage, inwiefern das Behandeln des Bixins mit Aceton erforderlich ist, die besonders von van Hasselt in den Vordergrund gestellt worden ist, läßt sich dahin beantworten, daß Aceton ein

[1]) Herzig und Faltis: Monatshefte d. Chem. XXXV 8. Aug. 1914. 998–1020.

ganz vorzügliches Reinigungsmittel für Bixin ist Es ist aber irrig, anzunehmen, daß bei der Behandlung mit Aceton eine bestimmte Reihenfolge einzuhalten ist; es ist gleichgültig, ob die Acetonbehandlung vor dem endgültigen Auskristallisieren aus anderen Lösungsmitteln erfolgt oder nachher. Sehr vorteilhaft scheint dagegen das Behandeln des als Ausgangsmaterial dienenden Orlean mit Aceton, wie es von van Hasselt vorgeschlagen wurde.

Von besonderem Interesse ist die Feststellung, daß auch das nach Methode Riffarth hergestellte Bixin sich durch Umkristallisieren aus Essigäther in einer Form erhalten ließ, deren Analysenresultate mit denen van Hasselt's übereinstimmen.

Eine ähnliche Beobachtung hat auch Herzig gemacht, als er das nach van Hasselt hergestellte Bixin aus Essigäther umlöste; auch er erhielt demnach höhere Kohlenstoffwerte. Orientierende Versuche in dieser Beziehung, die auch mit den nach van Hasselt hergestellten und nach Herzig mit Essigäther umgelösten Bixin angestellt wurden, bestätigten ebenfalls die Richtigkeit seiner Angaben. Allerdings muß noch bemerkt werden, daß die Kohlenstoffwerte Herzigs in Höhe von 76,87% und 77,10% nicht erreicht wurden.

Sehr beachtenswert sind übrigens noch die Angaben Herzigs in Betreff der Analysen, die durch Pregl[1]) mit der Mikroanalyse ausgeführt wurden. Ganz besonders hervorheben möchte ich die Analysenresultate Pregl's, die er nach Änderung der Beschickung des Rohres erzielte. Er erhielt nämlich so beim Bixin Werte von 76,33% C und 7,51% H und

[1]) Pregl: Siehe Herzig und Faltis, Monatshefte d. Chem. 35. 8. August 1914. S. 1007.

76,26% C und 7,70% H. Diese Analysenresultate würden unter Anlehnung an die Formel Herzigs folgender Formel entsprechen: $C_{25}H_{30}O_4$.

Es wäre nun zu entscheiden, ob auf Grund der Elementaranalysen es möglich ist, zu beurteilen, welche der vier erwähnten Formeln die richtige ist. Riffarth gibt an: $C_{28}H_{34}O_5$, van Hasselt $C_{29}H_{34}O_5$. Herzig $C_{26}H_{30}O_4$, Pregl (auf Grund der Mikroanalyse) $C_{25}H_{30}O_4$. Nach den obengenannten Erfahrungen erscheint dieses nicht möglich; nur das eine kann ausgesprochen werden, daß die Formeln mit dem höheren Kohlenstoffgehalte eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen als die Riffarth'schen Formeln. Wesentlich ist natürlich, wie noch näher im praktischen Teile hervorgehoben wird, die Arbeitsweise bei der Analyse; doch kann dieser Fehler durch sorgfältiges Arbeiten ausgeschlossen werden. Ob die Differenzen, die bei den einzelnen Autoren bestehen, nur auf Verunreinigungen des Bixins durch Oxydationsprodukte, wie teilweise angenommen wird, beruhen, dürfte zweifelhaft sein. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es sich um Beimengungen von homologen Stoffen handelt. Dadurch würde sich die große Schwierigkeit der Reinigung besser erklären.

Um aber doch nun ein abschließendes Urteil fassen zu können, habe ich auch, wie schon van Hasselt und Herzig es getan haben, auf die Bestimmung der Methoxylgruppen im Bixin besonderen Wert gelegt; denn es unterliegt keinem Zweifel, daß man auf diesem Wege einen größeren und auch sicheren Einblick in die Bixinkonstitution gewinnen kann, als mit Hilfe der Elementaranalysen, da eben hier eventuelle Verunreinigungen oder sonstige Beimengungen nicht in dem Maße auf das Resultat einwirken können, wie bei den Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen und

tatsächlich gab mir auch diese Bestimmung, die nach Zeisel ausgeführt wurde, ein sehr klares Bild.

Zunächst seien die Resultate die van Hasselt und Herzig erhielten, angegeben. Van Hasselt fand 6,59% und 6,47%, Herzig dagegen im Mittel 7,81% Methoxylgehalt im Bixin und er nahm an, daß entsprechend seiner Formel nach Berechnung 7,63% Methoxylgehalt vorhanden sein müßten. Ich habe nun die nach den verschiedenen Methoden hergestellten Bixine auf ihren Methoxylgehalt bestimmt und gelangte bei allen zu Resultaten, die im Mittel 7,44% ergaben. Diese Werte stimmen mit den von Herzig im Mittel angenommenen Wert gut überein. Höhere Werte aber erhielt ich beim Bixin, das aus Eisessig und Essigäther umgelöst wurde. Hier bekam ich Werte, die im Mittel 8,03% entsprechen. Diesen letzteren Wert könnte man zwar noch als praktisch übereinstimmend mit dem von Herzig angenommenen 7,63% (im Mittel) betrachten, da ja von verschiedenen Autoren[1]) die Zeisel'sche Bestimmungsmethode mit einer Fehlergrenze ± 0,5 angegeben wird, aber es ist immerhin sehr auffällig, daß gerade die auf diese Weise gereinigten Stoffe solch' hohe Werte ergaben. Dieser Befund im Mittel 8,03% Methoxylgehalt liegt der nach der Mikroanalyse von Pregl[2]) gefundenen Formel näher, denn nach dieser würde der Gehalt an Methoxylgruppen (laut Berechnung) im Mittel 7,87% betragen. Auch stimmen meine Analysenwerte von Kohlenstoff und Wasserstoff (75,71% 7,86%) mit denen Pregls weit besser als mit denen Herzigs überein. Endlich ergab auch die Molekulargewichtsbestimmung der so gereinigten Bixine im Durchschnitte

[1]) Hans Mayer: Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, II. Aufl. Berlin 1909.

[2]) Siehe Herzig und Faltis: Zur Kenntnis des Bixins. M XXXV. 8. S. 1007

einen Wert, der der Pregl'schen Formel sehr nahe kommt, nämlich nach Pregl 394 (nach Berechnung) durch Bestimmung 382. Auf Grund all' dieser Ergebnisse kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Formel $C_{25}H_{30}O_4$ der Wirklichkeit am nächsten kommt.

Was die Konstitution, den inneren Aufbau des Bixins anbelangt, so hat man auch auf diesem Gebiete schon frühzeitig versucht, davon Kenntnisse sich zu verschaffen. Besonders suchte man durch Oxydation und Reduktion sich Abbauprodukte herzustellen, die einen Aufschluß über die innere Struktur geben könnten.

So hat Stein derartige Versuche angestellt. Er erhielt mit alkalischer Permanganatlösung Oxalsäure, konz. Salpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelte Bixin in Nitroverbindungen; durch Reduktion mit Zinkstaub wurde ein gelbes Produkt erhalten. Auch Etti gewann bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und bei der mit konz. Salpetersäure in der Hauptsache Oxalsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam, wie mit Jodwasserstoff ebenfalls nur Stoffe, die die Kenntnis der Konstitution wenig förderten. Zwick arbeitete im großen und ganzen mit denselben negativen Resultaten. Van Hasselt hatte mit seinen Oxydations- und Reduktionsversuchen ebenfalls wenig Erfolg, er erhielt bei der Oxydation ebenfalls in den meisten Fällen nur Oxalsäure; bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer wie alkalischer Lösung stellte er verschiedene Dihydroverbindungen her. Riffart gelang es wenigstens durch Einwirkung der verschiedensten Oxydations- wie Reduktionsmittel Stoffe zu isolieren, die zwar auch keine tiefere Kenntnis der Struktur lieferten, die aber doch immerhin die Aussicht gewährten, daß auf diesem Wege doch noch ein Einblick in diesen Stoff

erlangt werden kann. Von den vielen Derivaten, die er hergestellt hat, will ich nur die wichtigsten erwähnen. Durch Oxydation mit Chromsäure erhielt er einen gelben Stoff, zwar nur in geringer Ausbeute, aber doch genug, um die Abspaltung der Methoxylgruppe erkennen zu lassen. Außerdem bekam er durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Bixin in guter Ausbeute sogar eine farblose Verbindung, die aber keine tiefgehende Spaltung des Moleküls erkennen ließ. Eine solche erreichte er zwar durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschlußrohr, aber er konnte den Stoff nur in geringer Ausbeute und nicht kristallinisch erhalten.

Nach diesen Erfahrungen erschien es am aussichtsreichsten, die Oxydationsversuche fortzusetzen und ich habe zunächst Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd angewandt, dessen Einfluß auf ringförmige, völlig hydrierte Stoffe, wie wir einen solchen auch im Bixin haben dürften, besonders günstig ist. So hat Wolfenstein[1]) bei der Behandlung von Pyridin mit der doppelten Menge 3% Wasserstoffsuperoxyd Glutarsäure und Glutarimid erhalten. Die Bildung der Glutarsäure erklärt sich durch die Aufsprengung des Pyridinringes und Überführung zweier CH_2-Gruppen in COOH-Gruppen, was sich als eine sehr energische Reaktion erwies. Es war nun zu hoffen, daß sich bei dem sehr widerstandsfähigen Bixin vielleicht ein ähnliches Resultat erzielen ließ. Und es konnte auch eine starke Einwirkung festgestellt werden, die, wenn sie zwar sicherlich den Kern nicht angegriffen hatte, doch, wie man aus der Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ entnehmen kann, schließen ließ, daß sich, wie das Kaliumsalz ergibt, neben (wahrscheinlich sechs) Karboxylen noch andere sauerstoffhaltige Gruppen

[1]) Ber. 25. 2777.

gebildet haben müssen. Ähnlich verhält sich Ammoniumpersulfat, das Liebermann und Schiller[1]) beim Azafrin, einem wahrscheinlich dem Bixin verwandten Stoffe mit gutem Erfolge angewandt hatten. Durch Einwirken einer wässerigen Ammoniumpersulfatlösung auf eine Azafrin-Eisessiglösung und Ausfällen des erhaltenen Produktes mit Wasser, gelang es ihnen, eine Säure in Form eines weißen, flockigen Pulvers zu isolieren, das sich laut Angaben der Autoren als ein brauchbares Oxydationsprodukt für die Weiterforschung zu erweisen scheint. So ließ sich auch beim Bixin in diesem Falle ein gut charakterisierter Stoff von der Formel: $C_{21}H_{27}O_{11}$ herstellen. Es scheinen sich bei der Oxydation hauptsächlich Carboxylgruppen gebildet zu haben.

Doch haben beide Oxydationsmittel es nicht vermocht, Bixin soweit anzugreifen, daß ich eine leicht zu charakterisierende Stammsubstanz erkennen konnte. Offenkundig handelt es sich hier in beiden Fällen um Oxydationen von Seitenketten, nur scheint Ammoniumpersulfat tiefer in das Molekül einzugreifen als Wasserstoffsuperoxyd. Wir haben also auch hier eine Bestätigung der Annahme Riffart's, daß dem Bixin weder ein Naphtalin- oder Anthracenkern zu Grunde liegt; denn während bei leichteren Oxydationen unter Abspaltung von aliphatischen Gruppen sich nur Hydroxyl- und Carboxylgruppen bilden, tritt bei stärkerer Oxydation eine vollständige Zerstörung des Moleküls ein. In keinem Falle waren Phtalsäure oder andere Abbauprodukte erhalten worden, die auf einen Naphtalin- oder Anthracenkern schließen ließen.

In sehr vielen Fällen gelingt es mit Hilfe der Einwirkung von Salpetersäure zu Stoffen zu gelangen,

[1]) Ber. 44. 850 und 46. 1973

die einen Aufschluß über die Konstitution hochmolekularer Verbindungen geben können. Es lag daher nahe, daß sich Riffart[1]) eingehend mit diesen Reaktionen beschäftigte. Dabei konnte er verschiedene Oxydationsstufen feststellen, je nachdem er rauchende oder konzentrierte Salpetersäure auf Bixin einwirken ließ, bei niederer oder bei höherer Temperatur. Es zeigte sich, daß eine Nitrierung und eine Oxydation eintrat. Während sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte nur eine geringere Spaltung beobachten ließ, — Abspaltung der Methoxylgruppe — trat bei Einwirkung der konzentrierten Säure in der Wärme schon eine tiefgehendere Spaltung ein, aber sie ging doch nicht soweit um einen Aufschluß über die Stammsubstanz zu gewähren, sodaß es wenig mehr sich verlohnte, auf diesem Gebiete noch weitere Versuche anzustellen. Mehr Interesse dagegen bot das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Bixin. Diese Reaktion ist bis jetzt noch wenig studiert worden, nur van Hasselt bemerkt kurz, daß er bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Bixin ein braun gelbes Oxydationsprodukt erhielt, indem er auf Grund des Hydroxylaminnachweises mit konzentrierter Salzsäure eine oder mehrere Isonitrosogruppen annahm. Es war daher immerhin zweckmäßig, diese Reaktion von neuem anzustellen.

Nach unseren bisherigen Kenntnissen kann die salpetrige Säure verschieden auf organische Substanzen einwirken. Der einfachste Fall ist die Nitrosierung. Eine NO-Gruppe lagert sich dem Moleküle an, wie sie z. B. stattfindet, wenn man ein Nitrit zu einer gekühlten salzsauren Dimethylanilinlösung[2]) zufließen läßt. Es entsteht Nitrosodimethylanilin. Ein weiterer Fall ist

[1]) Riffart: Dissertation München 1911 S. 21, 42 und 44.
[2]) Wurster: Ber. 12, 523.

der, daß eine Nitrierung stattfindet, wie sie Denneger[1]) z. B. bei der Salicylsäure erhielt, ja in diesem Falle war sogar die salpetrige Säure der Salpetersäure vorzuziehen. Augenscheinlich kann nun noch ein dritter Fall eintreten, nämlich außer der Nitrosierung oder Nitrierung ist jedenfalls auch eine Oxydation möglich da, wenn die salpetrige Säure durch Selbstoxydation in Salpetersäure übergeführt wird. ($3HNO_2 = HNO + 2NO + H_2O$) natürlicherweise diese so gebildete Salpetersäure auch oxydierend wirken kann. In dieser Weise scheint in unserem Falle die salpetrige Säure mit dem Bixin zu reagieren. Nach Formel und Verhalten des erhaltenen Stoffes zu urteilen, tritt eine Nitrosierung und eine Oxydation ein, womit die Beobachtung van Hasselt's eine Bestätigung findet. Mit Anilin in alkoholischer Lösung[2]) gab es einen Farbenumschlag, was für Nitrosogruppen spricht, aber es ließ sich nicht feststellen, ob es sich, wie van Hasselt annimmt, um Isonitrosogruppen handelt, da die Hydroxylaminreaktion nach Bamberger[3]) negativ verlief, wenn auch ein negatives Ergebnis dieser Reaktion nicht unbedingt für die Abwesenheit der Isonitrosogruppen spricht.

Die Untersuchungen über das Wesen der einzelnen Gruppen innerhalb des Bixinmoleküls waren erfolgreicher als die Aufklärungsversuche des Bixinkernes.

So stellte Etti[4]) bereits Mono- und Dialkalibixinate her, wodurch er auf Carboxylgruppen schließen zu können glaubte. Seine Ansicht wurde allerdings später von van Hasselt widerlegt. Zwick[5]) wies nach der Zeisel'schen Methode mit Jodwasserstoffsäure eine

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 2. 42, 550.
[2]) Ber. 34. 1874 u. Ber. 38. 1459
[3]) Ber. 32. 1805; Meister: Ber. 15, 1529
[4]) Ber. 7. 446, 11. 864
[5]) Arch. d. Pharm. 238, 58.

Alkyloxylgruppe nach und konnte sie nach dem Beckmann'schen Verfahren mittels Phenylisocyanat als eine Methoxylgruppe charakterisieren. Versuche von Marchlewski und Matejko[1]) Bixin mit Dimethylsulfat zu alkylieren führten zu einem nicht kristallinischen Stoff, der jedoch später von Herzig und Faltis in kristallinischer Form erhalten wurde. Verschiedene kristallinische Alkylverbindungen stellte auch van Hasselt her, mit Phenylhydracin und Hydroxylamin bekam er zwar Kondensationsprodukte, die aber nach seiner Ansicht nicht auf Carbonylgruppen schließen lassen, sondern vielmehr als Produkte secundärer Reaktionen zu betrachten sind. Seine Versuche die Hydroxylgruppen nachzuweisen, verliefen negativ. Auch Riffart konnte die Anwesenheit von Hydroxyl- und Carboxylgruppen nicht durch positive Versuche bestätigen. Ebensowenig konnte ich, obwohl ich verschiedene diesbezügliche Methoden anwandte, diese Gruppen nachweisen. So führte die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, ebenso die mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink und Schwefelsäure[2]) nur zu amorphen, rotbraunen Substanzen, die Bixin in amorpher Form waren. Auch die reduzierende Acetylierung[3]) führte zu nur amorphen Stoffen, die bei den vorgenommenen Reinigungsversuchen Schmieren gaben. Die Beobachtung machten auch Herzig und Faltis bei ihren derartigen Versuchen. Wie letztere bis jetzt bei der Kalischmelze zur Weiterverarbeitung nicht brauchbare Stoffe erhielten, so bekam auch ich einen zur Weiterforschung wenig einladenden Stoff, sodaß ich von weiteren Versuchen Abstand nahm.

[1]) Marchlewski und Matejko: Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905 745. Chem. Zentralbl. 1906/II 1265.

[2]) Knoevenagel: Ann. d. Chem. 4022.

[3]) M. 22. 211. 23. 168. 27. 744. 25. 884.

Herzig und Faltis sind der Ansicht, daß an den vielen negativen Versuchen, die mit Bixin schon angestellt wurden, nicht zuletzt auch sein ungesättigter Charakter mit schuld sein dürfte. Wenn auch bereits Stein durch Einleiten von Chlorgas in Bixin-Alkohollösung ein Chlorderivat mit 20,3 % Cl hergestellt hat, so hat doch erst van Hasselt mit Baeyer's Reagens den ungesättigten Charakter des Bixins erkannt. Er ließ Brom auf die essigsaure Bixinlösung einwirken, und erhielt einen weißen, amorphen, sehr unbeständigen Stoff, der eine Anlagerung von 10 Atomen Brom zeigte. Auch seine nach der Methode von Wijes hergestellte Jodzahl wies auf eine Anlagerung von 10 Atomen Jod an das Molekül hin. Riffart, der sich außerdem mit den verschiedenen Halogeneinwirkungen auf Bixin und Norbixin befaßte, stellte eine Reihe von halogenisierten Derivaten her. Für uns ist vor allem von Wichtigkeit, daß auch er in Übereinstimmung mit van Hasselt sowohl nach der Jodzahl von Hübl, als auch nach der Bromerhitzungszahl von Heiduschka und Rheinberger[1]) eine Halogenaddition von 10 Atomen (berechnet auf die von ihnen aufgestellten Formeln) feststellen konnte. Nun haben Herzig und Faltis bei ihren Versuchen die Ansicht ausgesprochen, daß zwar eine Addition von 10 Halogenen wahrscheinlich sei, daß man aber mit größerer Sicherheit doch nur eine solche von 8 Halogenen annehmen dürfe und begründeten ihre Ansichten damit, daß eben eine doppelte Bindung in Bixinmoleküle eine exzeptionelle Stellung einnehme, sodaß 8 Atome glatt eintreten, während die beiden letzten nur langsam und schwierig sich anlagern; bewiesen haben sie ihre Meinung mit

[1]) Heiduschka und Rheinberger: Pharm. Zentralhalle 50. 544. Dissertation München 1911.

den von ihnen gefundenen Zahlen, sowie durch den Umstand, daß auch die von van Hasselt für seine Formeln angegebenen Zahlen nach ihrer Formel berechnet, eher auf 8 als auf 10 Atome hindeuten.

Ich habe nun ebenfalls Versuche angestellt und zwar hauptsächlich deswegen, um zu sehen, welcher von den Autoren wohl recht hat. Dabei haben die von mir gefundenen Zahlen gezeigt, daß man der Ansicht Herzig und Faltis beipflichten muß. 8 Halogene werden ohne große Schwierigkeiten vom Bixin aufgenommen, während andererseits bei längerer Einwirkung der Jodlösung höhere Werte bis 10 Halogene gefunden werden. Man könnte nun hier annehmen, daß die letzten 2 Halogene substituiert und nicht addiert würden, wenn nicht die Beobachtung van Hasselt's, daß in essigsaurer Lösung glatt 10 Atome aufgenommen werden und die Beobachtung Herzig's, daß das Dihydromethylbixin ohne jede Schwierigkeit immer 10 Atome aufnimmt, dagegen spräche. Es scheinen hier ganz eigentümliche Verhältnisse für die, den letzten 2 Halogenen entsprechende Doppelbindung vorzuliegen, es scheint eine Art sterischer Behinderung zu bestehen.

Wenn man Bixin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Zersetzung ein und es spaltet sich, wie van Hasselt[1]) nachgewiesen hat m-Xylol ab. Herzig und Faltis[2]) haben nun ebenfalls diese interessante Reaktion aufgenommen und namentlich ihren quantitativen Verlauf eingehend studiert. Der Behauptung van Hasselt's, daß sich bei der Zersetzung nur m-Xylol abspalte, konnten sie nicht beipflichten, vielmehr gelangten sie durch ihre Untersuchungen zu der Ansicht, daß zwar aus dem sich beim Erhitzen abscheidenden Oel m-Xylol gewonnen werden könne, daß es sich

[1]) Hasselt: Rec. d. tr. chim. d. Pays. Bas 30. 1. (1911)
[2]) Herzig und Faltis: M. XXXV. 8. S. 1009.

aber hierbei um eine kompliziertere Reaktion handeln muß, als um eine einfache Xylolabscheidung, was sie damit bewiesen, daß der Methoxylgehalt des Rückstandes in jedem untersuchten Falle kleiner war als der des Bixins, der jedoch, wenn sich nur m-Xylol abspalten würde größer sein müßte, als der des Ausgangsmaterials.

Da in diesem Punkte ebenfalls verschiedene Meinungen herrschen, war es zweckmäßig, auch diese Reaktion näher zu untersuchen, besonders da gerade hierdurch ein etwas weiterer Einblick in die Konstitution des Bixins gegeben wird. Bei diesen Versuchen gelang es mir ein gelbes, amorphes Pulver aus dem Rückstand zu isolieren, dessen Analyse folgender Formel entsprach: $C_{13}H_{18}O_4$. Wäre nun die Annahme van Hasselt's richtig, so müßte man die Zersetzung, folgendermaßen formulieren: $C_{25}H_{30}O_4 = C_8H_{10} + C_{17}H_{20}O_4$ Man erhält neben m-Xylol einen Stoff von der Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_4$. Diese Tatsache jedoch konnte ich, wie obige Formel meines isolierten Stoffes zeigt, nicht bestätigen. Der im Rückstande im wesentlichen vorhandene Stoff hat einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt und es dürfte sich daher die Annahme Herzig und Faltis rechtfertigen, daß bei der Zersetzung des Bixins über den Schmelzpunkt sich zwar m-Xylol bildet, aber daß es sich um keine direkte Abscheidung aus dem Bixinmolekül handelt, sondern daß vielmehr neben dieser m-Xylolbildung noch wesentliche andere Reaktionen einhergehen.

Von den bisher hergestellten Derivaten des Bixins ist besonders das wichtigste davon, das Norbixin, eingehender studiert worden. Bei der Herstellung von Bixinalkaliverbindungen gelangte van Hasselt zu diesem Stoffe, der dadurch entsteht, daß die Methoxylgruppe

des Bixins durch Aetzkali verseift wird. Durch Umlösen aus Amyalkohol erhielt er das Norbixin kristallinisch. Bei weiteren Versuchen, die er mit diesen Stoffen anstellte, und die sich hauptsächlich mit der Substitution der Hydroxylgruppen befaßten, konnte er feststellen, daß diese Hydroxylgruppen verschieden in ihrem chemischen Charakter sind, und daß die Metalle des einen Hydroxyls bei weitem beweglicher sind als die des anderen. Riffart hat ebenfalls das Norbixin studiert; er beschränkte sich jedoch in der Hauptsache nur darauf, eine bessere Reinheit dieses Stoffes zu erlangen, was er auch durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig erzielte.

Da nun die vorliegenden Arbeiten über Bixin gezeigt haben, daß das zweifache Umlösen desselben aus Eisessig und Essigäther die Reinheit des Stoffes wesentlich erhöht, so habe ich dieses Verfahren auch bei diesem Stoffe anzuwenden versucht. Da sich jedoch Norbixin als in Essigäther zu schwer löslich erwies, um ein Umkristallisieren praktisch noch bewerkstelligen zu können, so konnte ich nur diesen Stoff mit diesem Lösungsmittel auskochen, um ihn von den darin löslichen Verunreinigungen zu befreien. Auf diese Weise konnte ich ein Produkt erhalten, dessen Analysenwerte wesentlich höher lagen als die der anderen Autoren; allerdings stimmen die Analysenzahlen nicht besonders gut mit den aus der Formel berechneten überein, was jedenfalls darauf beruht, daß wir hier nicht in der Lage sind, wie beim Bixin das Norbixin in Essigäther zu lösen, wodurch gewiß die Verunreinigungen zurückgehalten werden, die die Analysenwerte herunterdrücken.

Dagegen zeigt das Oxydationsprodukt des Norbixins mit Ammoniumpersulfat mit meiner Formulierung des Bixins eine bessere Übereinstimmung, was ein

weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Formel ist. Bei Behandlung von Norbixin mit Ammoniumpersulfat muß logischerweise ein Produkt entstehen, das mit dem auf gleiche Weise hergestellten Oxydationsprodukt des Bixins übereinstimmt, denn man darf wohl annehmen, daß bei einer so starken Oxydation wie in diesem Falle die Methoxylgruppe keinen größeren Widerstand bietet als eine Hydroxylgruppe und daß in beiden Fällen Carboxylgruppen entstehen werden, wobei die Methoxylgruppe abgespalten wird. Beide Stoffe stimmen auch in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten vollständig überein.

Endlich sei noch erwähnt, daß mit Hilfe des Baryumsalzes des Norbixins, das ich herstellte, ein reineres Norbixin erzielt werden konnte, wenn man nämlich bei der Darstellung desselben nicht durch Zusetzen von Salzsäure den Stoff ausfällt, sondern ihn in Form eines Baryumsalzes zur Abscheidung bringt.

Als Hauptergebnis der vorliegenden Untersuchung hat sich die Sicherstellung der prozentuellen Formel des Bixins zu $C_{25}H_{30}O_4$ ergeben.

Bezüglich der Konstitution des Bixins wurden die bisherigen Annahmen van Hasselt's vollauf bestätigt, nur dürfte jetzt die von ihm aufgestellte Formel auf Grund meiner Analysenergebnisse folgendes Bild ergeben:

Herzig und Faltis stellten nach ihren Analysenresultaten für das Norbixin die Formel $C_{25}H_{28}O_4$ auf und sie wiesen darauf hin, daß dies Willstätter[1]) für das Carotin $C_{40}H_{56}$ konstatiert hat, auch für das

[1]) Willstätter und Mieg: Ann. Chem. Pharm. 355. 19.

Bixin ein Zusammenhang mit den Terpenen annehmbar sei, da auch hier ein vielfaches von C_5 der Kohlenstoffanzahl der Hemiterpene auftritt. Wenn dieses für die Formel $C_{25}H_{28}O_4$ des Norbixins gilt, so hat diese Annahme in gleicher Weise auch für die jetzt aufgestellte Formel des Bixins $C_{25}H_{30}O_4$ Berechtigung.

Experimenteller Teil.

Bixin.

Feststellung der prozentuellen Zusammensetzung.

Darstellung des Bixin nach Riffart.

Käuflicher Orlean wurde getrocknet, zerkleinert und fein vermahlen, hierauf im Soxhlet-Extraktionsapparat mit Chloroform so lange extrahiert, bis die Extraktionsflüssigkeit hellgelb ablief, was einige Tage beanspruchte. Das Chloroform wurde dann zum größten Teil abdestilliert, der Rest verdampfen lassen und der Rückstand mit Eisessig heiß aufgenommen und rasch mit Hilfe eines Heißwassertrichters filtriert. Den sich ausscheidenden feinen Kristallbrei trocknete ich, wusch ihn so lange mit Aceton nach, bis die Waschflüssigkeit hellgelb ablief. Diesen Prozess wiederholte ich noch mit Alkohol und Aether.

Das so erhaltene Produkt wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Analysen:

I. 0,1322 g Substanz gaben 0,3620 g CO_2 u. 0,0932 g H_2O
II. 0,0999 „ „ „ 0,2740 „ „ „ 0,0705 „ „
III. 0,1119 „ „ „ 0,3067 „ „ „ 0,0790 „ „
IV. 0,1026 „ „ „ 0,2810 „ „ „ 0,0718 „ „
V. 0,0852 „ „ „ 0,2320 „ „ „ 0,0592 „ „

Berechnet für Formel:

$C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (v. Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig)
C 74.67%	C 75.34%	C 76.84%
H 7.56%	H 7.59%	H 7.38%

gefunden von Panzer:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C:	74.68%	74.80%	74.75%	74.70%	74.26%
H:	7.88%	7.89%	7.90%	7.83%	7.85%

gefunden von Riffart:

C:	74.57%	74.78%	74.82%	74.48%	74.60%
H:	7.60%	7.59%	7.62%	7.80%	7.39%

Die erhaltenen Analysenresultate stimmen demnach praktisch mit denen Riffarts überein.

Angeregt durch die Versuche Herzig's habe ich noch das nach der Methode Riffart's hergestellte Bixin nochmals mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, um zu sehen, ob nicht dadurch eine andere prozentuelle Zusammensetzung sich ergebe. Besonderes Interesse erregen die Resultate, die ich mit dem von Herzig angewandten Essigäther und mit Isobutylalkohol, den Kraft[1]) als das beste Lösungsmittel für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe bezeichnet, erzielte. Die Substanz löste sich in beiden Lösungsmitteln ziemlich schwer und zwar ungefähr 2 g Substanz in 1 Liter Flüssigkeit.

[1]) Kraft: B 40. 4782.

Das aus Essigäther umgelöste Bixin zeigte eine hellere Farbe, während das aus Isobutylalkohol gewonnene Produkt eine schöne rot-violette Farbe hatte. Das aus Essigäther umgelöste Bixin zersetzte sich bei 189°, bei 192° war es ganz geschmolzen. Der Schmelzpunkt des aus Isobutylalkohol umgelösten Bixins war gleich dem nur mit Eisessig allein umkristallisierten, er lag bei 188°.

1. Bixin nach der Methode Riffart's hergestellt und nochmals aus Essigäther umgelöst, bei 105° getrocknet, ergab folgende Analysenresultate:

Analysen:

I. 0.1018 g Substanz gaben 0.2832 g CO_2 u. 0.0672 g H_2O
II. 0.1044 „ „ „ 0.2882 „ „ „ 0.0675 „ „

Berechnet für Formel:			gefunden:	
$C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (v. Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig)	I.	II.
C 74.67%	C 75.34%	H 76.84%	C 75.87%	75.29%
H 7.56%	C 7.59%	H 7.38%	H 7.38%	7.29%

2. Bixin, nach der Methode Riffart's hergestellt und aus Isobutylalkohol nochmals umkristallisiert und mit Aether nachgewaschen, bei 105° getrocknet, ergab folgende Resultate:

Analysen:

I. 0.1200 g Substanz gaben 0.3294 g CO_2 u. 0.0820 g H_2O
II. 0.1068 „ „ „ 0.2928 „ „ „ 0.0738 „ „

Berechnet für Formel:			gefunden:	
$C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (v. Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig)	I.	II.
C 74.67%	C 75.34%	C 76.84%	C 74.86%	74.77%
H 7.56%	H 7.59%	H 7.38%	H 7.73%	7.70%

Wie aus diesen Analysenresultaten zu ersehen ist, stimmen die erhaltenen Werte des aus Essigäther umkristallisierten Bixins praktisch mit der Formel $C_{29}H_{34}O_5$, wie sie van Hasselt auf Grund seiner Forschung festgelegt hat, überein, andererseits ergibt jedoch das mit Isobutylalkohol umgelöste Bixin die alten Werte, die der Formel $C_{28}H_{34}O_5$, wie sie Riffart und ältere Autoren[1]) fesstellten, entsprechen.

Folgt man der Darstellungsweise des Bixins nach der Methode von van Hasselt, so ergeben sich folgende Resultate:

Darstellungsweise des Bixins nach van Hasselt

Käuflicher Orlean wurde, wie es auch bei der Methode Riffart's geschah, getrocknet, zerkleinert, fein vermahlen, sodann der Farbstoff mit Aceton gereinigt um die beträchtlichen Mengen Harze zu entfernen. Hierauf wurde der in Aceton unlösliche Anteil getrocknet, mit Chloroform ebenfalls einige Tage im Soxhlet-Extraktionsapparat ausgezogen und dann der größte Teil des Chloroforms abdestilliert, der Rest langsam verdunsten lassen. Die sich hierbei ausscheidenden Kristalle wurden mit einer Acetonlösung in einem cylindrischen Gefäße gewaschen und absitzen lassen. Die darüber stehende, trübe Acetonflüssigkeit wurde abdekantiert. Diese Operation wurde einige Male wiederholt. Hierauf wurde das so gereinigte Bixin einige Male noch aus Chloroform umkristallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

Analyse:

0.1432 g Substanz gaben 0.3958 g CO_2 und 0.1016 g H_2O

[1]) Etti, Zwick, Marchlewski und Matejko.

Berechnet für Formel:

$C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (v. Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig)
C 74.64%	C 75.34%	C 76.84%
H 7.56%	H 7.59%	H 7.38%

gefunden von Panzer:

I.	II.
C: 75.38%	
H: 7.93%	

gefunden von van Hasselt:

C: 75.55%	C: 75.25%
H: 7.57%	H: 7.66%

Wie ersichtlich, stimmen die Werte praktisch überein.

Abgeändertes Darstellungsverfahren.

Orlean wurde, wie es bei den zwei ersteren Verfahren geschah, getrocknet, zerkleinert, möglichst feinvermahlen und dann solange mit Aceton ausgewaschen, bis die anfangs tiefrote Waschflüssigkeit nurmehr rötlich-gelb ablief. Hierauf wurde der in Aceton unlösliche Teil des Orleans getrocknet und in bekannter Weise mit Chloroform einige Tage extrahiert. Die Extraktionsflüssigkeit wurde vollständig abdestilliert, der Rückstand heiß mit Eisessig umgelöst, wie es auch Riffart in seiner Darstellungsweise angewandt hatte. Der sich ausscheidende feine Kristallbrei wurde einige Male mit Aceton nachgewaschen, bis dieser hellgelb ablief. Das Auswaschen der Substanz wurde dann nochmals mit Alkohol und Äther wiederholt.

Dieselbe wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Analysen:

I. 0.1168 g Substanz gaben 0.3230 g CO_2 u. 0.0820 g H_2O
II. 0.1312 „ „ „ 0.3618 „ „ „ 0.0880 „ „

Berechnet für Formel:			gefunden:	
$C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (v. Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig)	I.	II.
C 74.64%	C 75.34%	C 76.84%	C 75.43%	75.21%
H 7.56%	H 7.59%	H 7.38%	H 7.85%	7.50%

Die gefundenen Resultate stimmen auf die Formel $C_{29}H_{34}O_5$ und stehen auch in Übereinstimmung mit denen von van Hasselt. Eine Beeinflussung der prozentuellen Zusammensetzung war in diesem Falle nicht zu konstatieren.

Ich habe nun analog wie bei dem Riffart'schen Bixin auch hier Essigäther und Isobutylalkohol als weitere Kristallisationsmittel angewandt, um auch deren Einfluß zu studieren. Die erhaltenen Stoffe stimmen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mit den entsprechenden, nach Riffart'scher Methode hergestellten Bixinen überein; so war die Farbe des aus Essigäther umkristallisierten Bixins, analog dem auf gleiche Weise nach der Methode Riffart hergestellten Produkt, heller als das nur einfach gereinigte Bixin, das aus Isobutylalkohol umgelöste war, entsprechend dem nach Methode Riffart hergestellten, ebenfalls von rot-violetter Farbe. Auch die Löslichkeit in den diesbezüglichen Lösungsmitteln, Essigäther und Isobutylalkohol, ist dieselbe. Es lösen sich auch hier nur ca. 2 g Substanz in einem Liter. Ebenso verhält es sich mit den Schmelzpunkten. Der aus Essigäther umgelöste Stoff begann sich bei 189° zu zersetzen, bei 192° war er ganz geschmolzen. Der Schmelzpunkt des aus Isobutylalkohol umkristallisierten Bixins lag, analog dem van Hasselt'schen Bixin bei 189°.

1. Bixin, nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt, nochmals aus Essigäther umgelöst, bei 105° getrocknet, ergab folgende Analysenresultate:

Analysen:

I. 0.1010 g Substanz gaben 0,2804 g CO_2 u. 0.0710 g H_2O
II. 0.1052 „ „ „ 0.2916 „ „ „ 0.0722 „ „

Berechnet für Formel:			gefunden:	
$C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (v. Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig	I.	II.
			C: 75.71%	75.60%
C 74.67%	C 75.34%	C 76.84%	H: 7.86%	7.68%
H 7.50%	H 7.59%	H 7.38%		

2. Bixin, nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt, nochmals aus Isobutylalkohol umkristallisiert, mit Aether nachgewaschen, bei 105° getrocknet und analysiert.

Analysen:

I. 0.1016 g Substanz gaben 0.2810 g CO_2 u. 0.0688 g H_2O
II. 0.1172 „ „ „ 0.3238 „ „ „ 0.0810 „ „

Berechnet für Formel:			gefunden:	
$C_{28}H_{34}O_5$ (Riffart)	$C_{29}H_{34}O_5$ (v Hasselt)	$C_{26}H_{30}O_4$ (Herzig)	I.	II.
			C: 75.43%	75.35%
C 74.67%	C 75.34%	C 76.84%	H: 7.57%	7.73%
H 7.56%	H 7.59%	H 7.38%		

In beiden Fällen entsprechen die Werte der Formel $C_{29}H_{34}O_5$.

Zu den im vorstehenden Abschnitte angegebenen Analysen sei noch folgendes bemerkt: Wie schon im theoretischen Teile hervorgehoben wurde, ist bei der Analyse des Bixins sehr wesentlich die Art der

Verbrennung. Es wurde daher bei meinen Analysen die Arbeitsweise gewählt, wie sie sich bewährt hat bei der Verbrennung hochmolekularer Stoffe und von Khudadad[1]) in unzähligen Beispielen bei der Analyse seiner Stoffe ausprobiert wurde. Die Grundzüge sind dieselben wie sie im allgemeinen in der Elementaranalyse angewandt werden, nur wurde ganz besonderer Wert auf folgende Punkte gelegt, nämlich:

1. Zu der feingepulverten Substanz wurde Bleichromat auf das innigste gemengt,
2. Die Analyse wurde möglichst langsam ausgeführt, sodaß die Gesamtdauer bei Anwendung von ca. 0,1 g Substanz 2 $^1/_2$ Stunden betrug.
3. Die Verbrennung wurde nur im Sauerstoffstrom vorgenommen.

Die Molekulargewichtsbestimmung des durch Umlösen aus Essigäther gereinigten Bixins wurde nach der von Riffart angegebenen Methode aus der Siedepunktserhöhung der Bixineisessiglösung berechnet. Die Bestimmungen ergaben einen Wert = 382.

Bestimmung der Methoxylgruppen im Bixin.

Die Methoxylgruppenbestimmungen wurden nach der ursprünglichen Zeisel'schen Versuchsanordnung[2]) ausgeführt. Das Prinzip der Methode beruht darin, daß die Methoxylgruppe durch Jodwasserstoff in Jodmethyl übergeführt und dieses in einer alkoholischen Silbernitratlösung quantitativ als Jodsilber abgeschieden wird.

[1]) Heiduschka und Khudadad. Arch. d. Pharm. 251. 441. Diss. München, 1913.

[2]) M. 6. 989. M. 7. 406, Ber. über den III. internat. Kongreß für angew. Chem. II. 63. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, II Aufl. 1909

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem mit etwa 40--50° heißen Wasser gespeisten Rückflußkühler, an dessen unterem Rande ein Kölbchen von 30—35 ccm Inhalt mittels Korkstopfen befestigt ist. Am oberen Ende des Kühlrohrs, das an dieser Stelle erweitert ist, ist ein Geißler-Apparat angefügt, der mit in Wasser suspendiertem amorphen roten Phosphor (0,25—0,5 g) gefüllt ist. Während des Versuches steht er in einem ca. 50—60° warmen Wasserbade. Er hat den Zweck, etwa mitgerissenes Jod oder Jodwasserstoffsäure aufzunehmen. Der Apparat ist durch ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr mit einem Kölbchen verbunden, das mit ca. 50 ccm alkoholischer Silbernitratlösung gefüllt ist und in dem das Jod des Jodmethyldampfes als Jodsilber abgeschieden wird. Zur weiteren Vorsicht, damit keine Verluste entstehen, bringt man an dieses Kölbchen mittels eines zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasrohres noch ein kleineres, das mit ca. 25 ccm alkoholischer Silbernitratlösung beschickt ist, an.

Ausführung der Analysen:

In das Siedekölbchen wurde die Substanz (ca. 0,2 bis 0,25 g) gegeben, dann 10 ccm Jodwasserstoffsäure zugegeben, das Kölbchen sowie die übrige Apparatur angebracht, das ganze auf Dichtigkeit geprüft und sodann die Jodwasserstoffsäure zum Sieden erhitzt und gleichzeitig ein langsamer Kohlensäurestrom durch die Apparatur geschickt.

Um ein Einwirken der Jodwasserstoffsäure auf den Kork möglichst zu verhindern, benutzte ich mit Erfolg das von Benedikt und Bamberger konstruierte Siedekölbchen[1]). Es besteht in der Hauptsache darin daß der obere Hals des Kölbchens verengt ist und daß andererseits das seitlich angeschmolzene

[1]) Chemiker-Zeitung 13. 872, M. 15. 501, Hans Meyer, Analyse und Konst. organ. Verb. II. 1909.

Zuleitungsrohr für den Kohlensäurestrom bis etwa in die Mitte des Kölbchens reicht.

Nach 10 bis 15 Minuten, wenn die Jodwasserstoffsäure zu sieden begonnen hatte, trübte sich die Flüssigkeit im Kölbchen infolge Ausscheiden des Jodsilbers. Der Versuch war beendigt, sobald sich der Niederschlag absetzte und die darüber stehende Flüssigkeit sich klärte, was ein bis eineinhalb Stunden beanspruchte. Sodann wurde das Kölbchen abgenommen, das zweite Kölbchen mit dem fünffachen Teil Wassers versetzt, bei entstehender Trübung dem ersten zugesetzt, im übrigen vernachlässigt und sodann der Inhalt des ersteren Kölbchens mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, zur Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft, dann wieder mit Wasser, dem man einen Tropfen reiner Salpetersäure zufügt, auf 500 ccm aufgefüllt und nach dem Erkalten und Absitzen des Niederschlages das Jodsilber gewichtsanalytisch im Gooch-Tiegel bestimmt.

Analysen:

1) Bixin nach Methode Riffart's hergestellt:
0.2528 g Substanz gaben 0.1407 g Jodsilber entsprechend 7.35% OCH_3

2) Bixin nach Methode Riffart's hergestellt und nochmals aus Essigäther umgelöst:
0.2214 g Substanz gaben 0.1351 g Jodsilber entsprechend 8.04% OCH_3

3) Bixin nach der Methode Riffart's hergestellt und dann aus Isobutylalkohol nochmals umkristallisiert und mit Aether nachgewaschen:
0.2222 g Substanz gaben 0.1226 g Jodsilber entsprechend 7.28% OCH_3

4) Bixin nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt:
0.2132 g Substanz gaben 0.1190 g Jodsilber entsprechend 7.37% OCH_3

5) Bixin nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren hergestellt und nochmals aus Essigäther umkristallisiert:
0.2337 g Substanz gaben 0.1416 g Jodsilber entsprechend 8.00% OCH_3

6) Bixin nach dem abgeänderten Darstellungsverfahren aus Isobutylalkohol umgelöst, mit Aether nachgewaschen:
0.2326 g Substanz gaben 0.1305 g Jodsilber entsprechend 7.40% OCH_3

7) Bixin Herzig:
1) 0.2288 g Substanz gaben 0.1335 g Jodsilber entsprechend 7.40% OCH_3
2) 0.2094 g Substanz gaben 0.1169 g Jodsilber entsprechend 7.37% OCH_3

Zur Gegenüberstellung seien noch die Werte anderer Autoren hier angegeben. Von Riffart liegen Resultate nicht vor. Van Hasselt fand Werte, die einem Methoxylgehalt von 6.59% und 6.47% entsprechen; Herzig gibt im Mittel 7.81% an.

Die Resultate mit dem auf gewöhnlichem Wege hergestellten Bixin stimmen im wesentlichen mit den Werten Herzig's überein. Die aus Essigäther umgelösten Bixine dagegen ergaben Werte, die sich sehr der bei Herzig und Faltis[1]) angegebenen Zusammensetzung des Bixins von Pregl nähern.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Bixin.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

5 g wurden in Eisessig suspendiert und 18 g 30% Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zuerst dunkelrote Farbe der Lösung in hellgelb umgeschlagen war und eine

[1]) Herzig und Faltis: M. XXXV. 8. S 1007

Probe im Reagensglas auf Zusatz von Wasser eine gelbe Fällung ergab. Hierauf wurde im Vacuum mittels eines Luftbades der Eisessig zu $^2/_3$ seines Volumens entfernt, zum Rest soviel Wasser hinzugegeben, bis keine Fällung mehr eintrat. Das Endprodukt der Oxydation war ein gelbes, amorphes Pulver. Zur Reinigung wurde dasselbe mehrere Male aus heißem Methylalkohol umgelöst und solange noch mit Aether nachgewaschen, bis derselbe farblos blieb. Die Substanz ist löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol sowie in Kalilauge und Ammoniak, unlöslich in Aether, Petroläther sowie Salzsäure. Es schmolz bei ca. 135° unter Zersetzung.

Die Substanz wurde für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

I. 0.1604 g Substanz gaben 0.3285 g CO_2 u. 0.0904 g H_2O
II. 0.1582 „ „ „ 0.3236 „ „ „ 0.0886 „ „

Berechnet für die Formel:	gefunden:	
$C_{23}H_{30}O_{12}$	I.	II.
C: 55.64%	C: 55.85%	55.79%
H: 6.01%	H: 6.30%	6.26%

Läßt man die doppelte Menge, also 32 g 30% Wasserstoffsuperoxyd auf eine Bixin-Eisessigsuspension einwirken, bis die Lösung nur mehr ganz schwach gelb gefärbt ist und auf Zusatz von Wasser eine Probe im Reagierzylinder eine weißlich-gelbe Fällung ergibt, so erhält man nach dem Entfernen des überschüssigen Eisessigs im Vacuum und auf Zusatz von Wasser zum Rest ein weißes Oxydationsprodukt, das am besten aus heißem Alkohol umgelöst wird. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 105°. Weitere Untersuchungen konnten nicht angestellt werden, da trotz zweimaligen Versuchs eine höhere Ausbeute nicht erzielt werden konnte.

Kaliumsalz $C_{23}H_{24}O_{12}K_6$.

0.1222 g Substanz wurden in Alkohol suspendiert, dann solange mit n/10-alkoholischer Kalilauge versetzt, bis ein Überschuß sich durch Phenolphtalein erkennen ließ. Der Endpunkt wurde mittels Tüpfeln festgestellt, da sich in der stark gefärbten Lösung ein Farbenumschlag sehr schwer erkennen ließ. Das Kaliumsalz schied sich als ein gelbbraunes Pulver ab, das in Eisessig, Chloroform löslich war.

Analyse:

0.1222 g Substanz verbrauchten 12 ccm n 10 alkohol. KOH

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{23}H_{24}O_{12}K_6$	
K=32.23%	K=32.05%

Oxydation mit Ammoniumpersulfat.

5 g Bixin wurden in Eisessig suspendiert und eine Lösung von 40 g Ammoniumpersulfat in Wasser allmählich zugegeben und unter öfterem Umschütteln solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das dunkelrote Bixin verschwunden war und sich an seiner Stelle ein gelblich-brauner Niederschlag abgesetzt hatte. Nach dem Erkalten wurde das sich absetzende Pulver abfiltriert, einige Male mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Da es sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln als sehr schwer löslich erwies, wurde die Substanz zum Zwecke der Reinigung solange mit Alkohol ausgekocht, bis dieser nur mehr gelb gefärbt blieb, und dann noch mit Aether einige Male nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Trotz vielfacher Versuche konnte sie nicht zur Kristallisation gebracht werden. Der Schmelzpunkt der Substanz lag über 300°.

Zur Analyse wurde dieselbe über Schwefelsäure getrocknet; sie ergab folgende Werte:

Analysen:

I. 0.1240 g Substanz gaben 0.2518 g CO_2 u. 0.0708 g H_2O
II. 0.1122 „ „ „ 0.2254 „ „ „ 0.0616 „ „

Berechnet für die Formel:	gefunden:	
$C_{21}H_{27}O_{11}$	I.	II.
C: 55.38%	C: 55.38%	54.78%
H: 5.93%	H: 6.38%	6.14%

Verdünnte Salpetersäure oxydierte den Stoff wieder zu Oxalsäure.

Kaliumsalz ($C_{21}H_{21}O_{11}K_6$).

Wie auch bei dem Oxydationsprodukt mit Wasserstoffsuperoxyd, so ließ sich auch hier durch Suspension des Produktes in Alkohol und nachheriger Titration mit n/10 alkoholischer Kalilauge ein Kaliumsalz in Form eines gelb-braunen Pulvers herstellen, nur war es hier infolge der noch größeren Schwerlöslichkeit des Stoffes $C_{21}H_{27}O_{11}$ in Alkohol nicht möglich, ein reines einheitliches Produkt zu erzielen. Aus diesem Grunde war auch der Endpunkt der Titration sehr schwer zu erkennen und der gefundene Wert 32.81% stimmt daher auch mit keiner der gegebenen Möglichkeiten gut überein. Am meisten nähert er sich einem Werte, der der Formel $C_{21}H_{21}O_{11}K_6$ entsprechen würde. Eine Reinigung des Kaliumsalzes war infolge seiner Schwerlöslichkeit nicht möglich; es erwies sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als fast unlöslich.

Analyse:

0.1728 g Substanz verbrauchen 14.5 ccm n/10 alkohol. KOH

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{21}H_{21}O_{11}K_6$	
K = 34.26%	K = 32.81%

Einwirkung von salpetriger Säure auf Bixin.

5 g Bixin wurden in Eisessig suspendiert und allmählich 30 g festes Natriumnitrit zu der gut gekühlten Mischung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar war. Hierauf wurde ungefähr die dreifache Menge Wassers zugesetzt, bis keine Fällung mehr stattfand. Der gelbbraune Niederschlag wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zwecks Reinigung wurde er aus heißem Methylalkohol einige Male umgelöst. Die Substanz schmolz bei 120° und ist löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und in Kalilauge, unlöslich in Salzsäure.

Zur Analyse wurde dieselbe über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

I. 0.1140 g Substanz gaben 0.1978 g CO_2 u. 0.0540 g H_2O
II. 0.1046 g „ „ 8.80 ccm N; b=719; t=21.5°

Berechnet für die Formel:	gefunden:	
$C_{23}H_{28}(NO)_4O_{10}$	I.	II.
C: 47.26%	C: 47,13%	
H: 4.80%	H: 5.30%	
N: 9.58%	N:	9.21%

Mit Anilin in alkoholischer Lösung[1]) gab der Stoff einen Farbenumschlag. Die Hydroxylaminprobe nach Bamberger[2]) verlief negativ.

Kaliumsalz ($C_{23}H_{42}(NO)_4O_{10}K_6$).

0.1136 g Substanz wurden in Alkohol suspendiert, und dann solange mit n/10 alkoholischer Kalilauge versetzt, bis ein Überschuß sich durch die Rotfärbung

[1]) Theoret. Teil, S. 18.
[2]) Theoret. Teil, S. 18

des Phenolphtaleins erkennen ließ. Der Endpunkt der Titration wurde auch hier wie bei der Oxydation in Wasserstoffsuperoxyd mittels Tüpfeln festgestellt, da auch hier sich infolge einer starkgefärbten Lösung der Farbenumschlag nur schwer wahrnehmen ließ. Das Kaliumsalz war ein braungelbes Pulver, das in Chloroform, Eisessig, Methylalkohol löslich war.

Analyse:

0.1136 g Substanz verbrauchten 9.00 ccm n/10 alkoh. KOH

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{23}H_{22}(NO)_4O_{10}K_6$	
K=28.82%	K=28.50%

Halogenaddition.

Die Jodzahl wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, nach welchen auch Riffart[1]) gearbeitet hat.

0,1 bis 0,15 g Bixin wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und 50 ccm Hübl'scher Jodlösung zufließen lassen. Das Gemisch blieb 4 Tage im Dunkeln stehen und hierauf wurde nach Hübl[2]) die Jodzahl bestimmt.

I. Versuch.

angewandte Substanz 0.1196 g Bixin

Vorgelegt 50 ccm HgI-Lösung = 66.65 ccm $Na_2S_2O_3$
zurück = 38.40 ccm „ „
verbraucht = 28.20 ccm $Na_2S_2O_3$
entsprechend = 0.3589 g Jod

Jodzahl 300

pro Mol 9.30 Atome Halogen.

[1]) Riffart: Diss. München 1911. S. 38
[2]) Röttger: Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie 3. 251.

II. Versuch.

angewandte Substanz 0.1080 g Bixin

Vorgelegt 50 ccm HgI-Lösung = 71.15 ccm $Na_2S_2O_3$
zurück = 45.15 ccm „ „

verbraucht = 26.00 ccm $Na_2S_2O_3$
entsprechend = 0.3299 g Jod

Jodzahl: 304.6
pro Mol 9.45 Atome Halogen.

Berechnet für die Formeln:		gefunden:
$C_{25}H_{30}O_4J_8$	$C_{25}H_{30}O_4J_{10}$	(im Mittel)
Jodzahl: 258.9	322.2	302,3

Verhalten des Bixins beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

3 g Bixin wurden in einer Retorte ca. 1 Stunde bei einer Temperatur von 205° gehalten, wobei Zersetzung des Bixins eintrat. Das sich entwickelnde Gas und das Destillat — ein farbloses Oel — wurden unberücksichtigt gelassen, der Destillationsrückstand heiß mit Eisessig aufgenommen und mit soviel Wasser versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Der sich abscheidende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und dann zwecks Reinigung aus heißem Methylalkohol umgelöst und mit Aether nachgewaschen. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, sowie in Kalilauge, unlöslich in Salzsäure, Petroläther und Aether; ihr Schmelzpunkt lag über 300°.

Die Substanz wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

I. 0.0936 g Substanz gaben 0.2250 g CO_2 u. 0.0638 g H_2O
II. 0.1012 g „ „ 0.2450 g „ „ 0.0690 „ „

Berechnet für die Formel:	gefunden:	
$C_{13}H_{18}O_4$	I.	II.
C: 65.54%	C: 65 56%	66.03%
H: 7.56%	H: 7.62%	7.63%.

Norbixin.

Bei der Darstellung des Norbixins befolgte ich im wesentlichen die Arbeitsweise Riffart's[1]).

5 g Bixin wurden mit etwa ½ Liter 15% Kalilauge versetzt und so lange gekocht, bis sich alles gelöst hat. Nach dem Erkalten wurde das Norbixin mit verdünnter Salzsäure als roter flockiger Niederschlag ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und diese Operation nochmals mit Alkohol und Aether wiederholt. Hierauf kristallisierte ich die getrocknete Substanz auf die beim Bixin angegebene Weise aus Eisessig um, reinigte sie mit Aceton, Alkohol und Aether analog dem Bixin und trocknete sie über Schwefelsäure.

Zur Analyse wurde das Norbixin noch mit Essigäther ausgekocht und bei 80° getrocknet.

Analyse:

0.1040 g Substanz gaben 0.2859 g CO_2 u. 0.0705 g H_2O

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{24}H_{28}O_4$	
C: 75.79%	C: 74.91%
H: 7.36%	H: 7.58%

Baryumsalz des Norbixins ($C_{24}H_{26}O_4Ba$).

2 g Bixin wurden mit 200 ccm einer 15% Kalilauge versetzt und dann solange gekocht, bis sich alles gelöst hat. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Dikaliumnorbixin mit Barytwasser versetzt, wobei sich das schwerer lösliche Baryumnorbixin ausschied.

[1]) Riffart: Dissert. München 1911, S. 26.

Das hellrote Salz wurde abgesaugt, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaktion mehr zeigte und dann noch mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Zwecks Reinigung wurde es heiß aus Eisessig umkristallisiert, mit Aceton einige Male ausgeschüttelt, mit Alkohol und Aether nachgespült und getrocknet.

Zur Analyse wurde es dann noch mit Essigäther ausgekocht und bei 80° getrocknet.

Analyse:

0.1028 g Substanz gaben 0.0042 g $BaSO_4$

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{21}H_{26}O_4Ba$	
Ba: 26.67%	Ba: 24.03%

Die große Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Werte erklärt sich wohl aus der leichten Beweglichkeit der Metalle des einen Hydroxyls, wie van Hasselt nachgewiesen hat[1]), da bei der Reinigung mit heißem Eisessig leicht eine Abspaltung, wenn auch nur in geringem Maße eintreten wird, immerhin entspricht dieser Wert unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse mehr meiner Formel als derjenigen der anderen Autoren.

Oxydation von Norbixin mit Ammoniumpersulfat.

4 g Norbixin wurden in gleicher Weise wie das Bixin[2]) in Eisessig suspendiert, dann allmählich unter öfterem Umschütteln eine Lösung von 32 g Ammoniumpersulfat in Wasser zugegeben und dabei das ganze Gemisch solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rote Farbe des Norbixin verschwand und sich

[1]) Siehe Theoret. Teil S. 22

[2]) Siehe Experimenteller Teil S. 38

an seiner Stelle ein braungelber Niederschlag absetzte. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde er zwecks Reinigung einige Male mit Alkohol ausgekocht und dann noch mit Aether gut ausgewaschen. Der Schmelzpunkt lag über 300°. Die Substanz war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet und ergab folgenden Analysenwert:

Analyse:

0.1094 g Substanz gaben 0.2198 g CO_2 u. 0.0556 g H_2O

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{21}H_{27}O_{11}$	
C: 55.38%	C: 54.79%
H: 5.93%	H: 5.69%

Kaliumsalz ($C_{21}H_{21}O_{11}K_6$).

0.1658 g Substanz wurden in Alkohol suspendiert und dann n 10 alkoholischer Kalilauge zugegeben, bis sich durch Tüpfeln der Endpunkt der Titration erkennen ließ. Das Kaliumsalz war von braungelber Farbe und zeigte sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Das bei dem Oxydationsprodukte des Bixins mit Ammoniumpersulfat bezüglich des Kaliumsalzes Gesagte[1]), gilt auch in diesem Falle, sodaß auch hier der Wert nur als annähernd bezeichnet werden kann.

Analyse:

0.1658 Substanz verbrauchten 13.5 g n/10 alkoh. KOH

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{21}H_{21}O_{11}K_6$	
K: 34.26%	K: 31.82%

[1]) Siehe Experimenteller Teil S. 44

Oxydationsprodukt wie Kaliumsalz stimmen in ihrem chemischen wie physikalischen Verhalten sowie in ihren Analysen mit den auf gleiche Weise hergestellten Produkten des Bixins überein. Diese Übereinstimmung war, wie im theoretischen Teile[1]) ausgeführt ist, zu erwarten und ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Formel.

---

[1]), Siehe Theoret. Teil S. 24

Schluß und Zusammenfassung.

1. Die Verschiedenheit in der Angabe über die prozentuelle Zusammensetzung des Bixins in den bisherigen Arbeiten beruht zum großen Teile darauf, daß von den einzelnen Autoren verschieden reines Bixin analysiert wurde.

2. Die reinste Darstellung des Bixins geschieht in der Weise, daß man zunächst das Ausgangsmaterial mit Aceton behandelt und dann das Rohbixin aus Eisessig und endlich aus Essigäther wiederholt umkristallisiert.

3. Das Bixin besitzt folgende prozentuelle Zusammensetzung:

C: 76.14 %
H: 7.61 %

Demnach kommt ihm folgende Formel zu:

$C_{25}H_{30}O_4$.

4. Für die Feststellung dieser Formel konnte neben der sorgfältigen Elementaranalyse vor allem die Bestimmung der Methoxylgruppen nach Zeisel angewandt werden.

5. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bixin resultiert eine Verbindung $C_{25}H_{30}O_{12}$, von der sich ein Kaliumsalz herstellen läßt.

6. Bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Bixin erhält man eine Verbindung, $C_{21}H_{27}O_{11}$, die ein Kaliumsalz bildet.

7. Beide Oxydationsprodukte zeigen uns, daß es sich um Oxydationen von Seitenketten handelt, und bestätigen uns die Annahme Riffart's, daß dem Bixin weder ein Naphtalin- noch ein Anthracenkern zugrunde liegt.

8. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure geht gleichzeitig eine Nitrosierung und Oxydation vor sich; es entsteht eine Verbindung von der Formel: $C_{23}H_{28}(NO)_4O_{10}$, von der sich ein Kaliumsalz herstellen läßt.

9. Die Annahme Herzig und Faltis, daß von Bixin 10 Halogene addiert werden, konnte bestätigt werden; ebenso ihre Beobachtung, daß von diesen 10 Atomen 8 schneller in das Molekül eintreten als die übrigen 2.

10. Der aus dem Destillationsrückstand beim Erhitzen des Bixins über seinen Schmelzpunkt im wesentlichen gewonnene Stoff besitzt die Formel $C_{13}H_{18}O_1$. Es handelt sich demnach bei dieser Reaktion nicht allein um eine Xylolabspaltung, wie van Hasselt annimmt, sondern es tritt eine tiefgehendere Zersetzung ein, bei der m-Xylol als Nebenprodukt sich bildet.

11. Das mit Eisessig und Essigäther gereinigte Norbixin hat folgende Formeln: $C_{24}H_{28}O_4$.

12. Das Norbixin kann bei seiner Darstellung aus dem erhaltenen Dikaliumnorbixin mit Vorteil als Baryumsalz abgeschieden werden.

13. Bei der Oxydation des Norbixins mit Ammoniumpersulfat entsteht, wie zu erwarten war, die gleiche Verbindung $C_{24}H_{27}O_{11}$, wie bei der Einwirkung dieses Oxydationsmittels auf Bixin.

14. Auf Grund der unter 3 angegebenen prozentuellen Zusammensetzung ist nunmehr die van Hasselt'sche Strukturformel für das Bixin dahin abzuändern:

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C_6H_3\right)C_{14}H_{16}O_2 \quad \begin{matrix}:\,(C-OCH_3)\\:\,(CH-OH)\end{matrix}$$

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

Theoretischer Teil 8

Geschichtlicher Überblick der bisherigen Arbeiten über Bixin 8

Herstellung und Konstitutionsformel des Bixins . . . 9

Abbauprodukte 14

Über die einzelnen Gruppen im Moleküle 18

Der ungesättigte Charakter des Bixins 20

Die Zersetzung des Bixins bei höherer Temperatur . 21

Norbixin 22

Oxydationsprodukt des Norbixins 23

Die Strukturformel des Bixins 24

Experimenteller Teil 25

Feststellung der prozentuellen Zusammensetzung des Bixins 25

Seine Darstellungsweisen:

Die Darstellung nach Riffart 25

„ „ „ van Hasselt 29

Abgeändertes Darstellungsverfahren 30

Bestimmung der Methoxylgruppen im Bixin 33

Allgemeines über die Zeisel'sche Versuchsanordnung 33

Ausführung der Methoxylbestimmungen 34

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Bixin . . . 36

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd 37

Verbindung $C_{23}H_{30}O_{12}$ 38

Kaliumsalz desselben 38

Oxydation mit Ammoniumpersulfat 39

Verbindung $C_{21}H_{27}O_{11}$ 39

Kaliumsalz desselben 40

Einwirkung von salpetriger Säure 40

Verbindung $C_{23}H_{28}(NO)_4O_{10}$ 40

Kaliumsalz desselben 47

Halogenaddition 41

Verhalten des Bixins beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt 42

Norbixin 43

Baryumsalz des Norbixins 43

Oxydation von Norbixin mit Ammoniumpersulfat . . 44

Verbindung $C_{21}H_{27}O_{11}$ 45

Kaliumsalz desselben 45

Schluß und Zusammenfassung 47

Lebenslauf.

Am 24. November 1889 wurde ich, August Panzer zu Haumühle als Sohn des 1902 verstorbenen Pulverfabrikanten Johann Panzer geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch zu Klapfenberg, trat ich in das neue Gymnasium zu Regensburg ein, das ich 1910 absolvierte.

Nach einsemestrigem Studium an der Tierärztlichen Hochschule in München, ließ ich mich im Sommersemester 1911 an der Kgl. Universität München immatrikulieren und widmete mich neben naturwissenschaftlichen Studien speziell dem Studium der Chemie.

Im Wintersemester 1912/13 legte ich das anorganische, im Sommersemester 1913 das organische Verbandsexamen ab, machte im Wintersemester 1914 15 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker und im Sommersemester 1914 die Ergänzungsprüfungen in Mineralogie und Kristallographie.

Druck von Gebrüder Habbel
in Regensburg